

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 3 月 25 日 (25.03.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/024670 A1

BEST AVAILABLE COPY

- (51) 国際特許分類: C07C 211/54, 209/10 (74) 代理人: 小栗 昌平, 外(OGURI, Shohei et al.); 〒107-6013 東京都港区赤坂一丁目12番32号 アーク森ビル13階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/011510
- (22) 国際出願日: 2003 年 9 月 9 日 (09.09.2003) (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2002-264202 2002 年 9 月 10 日 (10.09.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三協化学株式会社 (SANKIO CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒104-0031 東京都中央区京橋一丁目1-1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (73) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 久保 紳二 (KUBO, Shinji) [JP/JP]; 〒254-0016 神奈川県平塚市東八幡五丁目2番3号 三協化学株式会社 生産技術研究所内 Kanagawa (JP). 新藤 太一 (SHINTOU, Taichi) [JP/JP]; 〒254-0016 神奈川県平塚市東八幡五丁目2番3号 三協化学株式会社 合成化学研究所内 Kanagawa (JP). 青木 秀文 (AOKI, Hidenori) [JP/JP]; 〒254-0016 神奈川県平塚市東八幡五丁目2番3号 三協化学株式会社 合成化学研究所内 Kanagawa (JP).
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING ARYLAMINE

(54) 発明の名称: アリールアミンの製造方法

(57) Abstract: A process for producing an arylamine, characterized by reacting an aromatic halogen compound with an aromatic amine in the presence of an organic salt selected among specific pyridinium salts, imidazolium salts, and quaternary onium salts, a copper catalyst, and a base. Even when the aromatic halogen compound is one substituted by an electron-donating group, the reaction proceeds efficiently. Use of chlorinated aromatic compounds or brominated aromatic compounds which are inexpensive is also possible. By the process, a high-purity arylamine, especially triarylamine or diarylamine, can be produced at low cost.

(57) 要約: 特定のピリジニウム塩、イミダゾリウム塩及び4級オニウム塩から選択される有機塩、銅触媒および塩基の存在下で、芳香族ハロゲン化合物と芳香族アミンとを反応させることを特徴とするアリールアミンの製造方法を提供する。これにより、電子供与性基置換芳香族ハロゲン化合物でも効率良く反応が進行し、また安価な塩素化芳香族化合物や臭素化芳香族化合物を用いることも可能であり、高純度のアリールアミン、特にトリアリールアミン又はジアリールアミンを低コストで製造できる。

WO 2004/024670 A1

## 明 細 書

## アリールアミンの製造方法

## 5 技術分野

本発明は電子材料用素材、又はその中間体として有用なアリールアミン、特にトリアリールアミン又はジアリールアミンを高純度且つ低コストで製造する方法を提供するものである。

## 10 背景技術

本発明の反応はウルマン縮合反応として分類される反応の範疇に含まれる。

ウルマン縮合反応は芳香族アミンと芳香族ハロゲン化合物、好ましくは芳香族ヨウ化物とを塩基及び銅触媒の存在下に反応させてアリールアミンを合成する方法であり、F. U l l m a n nによって発見された。（例えば（例えばF. U l l m a n n、ヘミシェ ベリヒテ（C h e m i s c h e B e r i c h t e. ），1920年，36巻、2382頁参照）参照）

従来、この反応は一般的に反応時間が長く、しかも実用的なアリール化速度を達成するためには通常200℃以上の高温を必要とするため、生成物の酸化や不均化、二量化反応等によって副生成物が多く生成する。通常、電子材料用素材又はその中間体は高純度のものが要求されるが、この副生成物の分離精製は非常に困難であり、大きな問題点であった。また、芳香族アミンと反応する芳香族ハロゲン化合物は、より高価なヨウ素化芳香族化合物を使用しなければ効率良く反応が進行しないこと、高温反応に対応可能な設備が必要なこと等、コスト高となる欠点があった。

反応を効率よく進行させ、副生成物を抑制する方法は試みられており、

- 例えば、芳香族アミン化合物とヨウ素化芳香族化合物とを無溶媒または不活性炭化水素溶媒中、銅触媒と水酸化カリウムの存在下で反応するトリアリールアミンの製造方法（特公平01-29182号公報）、クラウンエーテルやポリエチレングリコールなどの界面活性剤を添加するトリアリールアミンの製造方法（特開平11-87061号公報、特開2000-178237号公報、特開2000-273068号公報、特開2000-256276号公報参照）等が提案されている。しかし、これらの方法も純度的に十分満足のものではなく、ヨウ素化芳香族化合物を使用する問題点は解決されていない。
- 10 高純度のアリールアミン化合物を製造するためには、より低温で反応させることが好ましく、芳香族アミン化合物とヨウ素化芳香族化合物とを芳香族溶媒中、銅触媒と水酸化カリウムと第三級アミン化合物の共存下に120～150℃で反応するトリアリールアミン化合物の製造方法が提案されている（特開平9-323958号公報、特開平9-323959号公報、特開平10-212267号公報、特開平10-212268号公報、特開平10-212269号公報、特開平10-312073号公報参照）。しかし、これらの方法も収率、純度共に満足のものではなく、高度に精製する必要があった。またこの方法でも安価な塩素化芳香族化合物や臭素化芳香族化合物では収率が低く用いることができないため、高価なヨウ素化芳香族化合物を使用しなければならず、コスト的な課題が残されていた。
- 15 20

- また、ハロゲン化ニトロベンゼンとアニリン誘導体から銅触媒とアンモニウム塩又はホスホニウム塩の存在下で（特開昭57-40445号公報参照）、あるいは銅触媒及びホスホニウム塩の存在下で（特許文献13参照）ウルマン反応を用いてニトロジフェニルアミンを安価に製造する方法が提案されている。しかし、これらの方法は反応活性なハロゲン化ニ
- 25

トロベンゼン化合物からニトロジフェニルアミンを得る方法に特定された方法で、有機化学的に多様なアリールアミンを合成するには好ましくない。また、目的物のニトロジフェニルアミンも高純度で得られておらず、電子材料用素材やその中間体として有用なアリールアミン、特にトリアリールアミン又はジアリールアミンを高純度且つ低コストで製造する目的には満足

5    アミン又はジアリールアミンを高純度且つ低コストで製造する目的には満足のいく方法ではない。

また、塩素化芳香族化合物や臭素化芳香族化合物と、芳香族アミン化合物とを芳香族溶媒中、パラジウム触媒、ホスフィン化合物、塩基の共存下に20～140℃で反応する方法が提案されているが（特開平10-13

10    9742号公報、特開平10-195031号公報、特開平10-310561号公報、特開平11-5769号公報、アングバンテ   ヘミー   インターナショナル   イングリッシュ   エディション（Angewante Chemie. International English ed., 1998年, 37巻, 2046-2047頁、ジャーナル   オブ   アメリカン   ケミカル   ソサイエティ（J. Am. Chem. Soc. ），1998年, 120巻, 9722-9723頁、ジャーナル   オブ   オーガニック   ケミストリー（J. Org. Chem. ），1996年, 61巻, 1133頁、テトラヘドロン   レターズ（Tetrahedron Letters ），1995年, 36巻21号, 3609-3612頁参照）。

15    しかし、パラジウム化合物は非常に高価であるため工業的に有利な製造方法とは言えず、収率や純度も満足のいくものではなかった。

20

#### 発明の開示

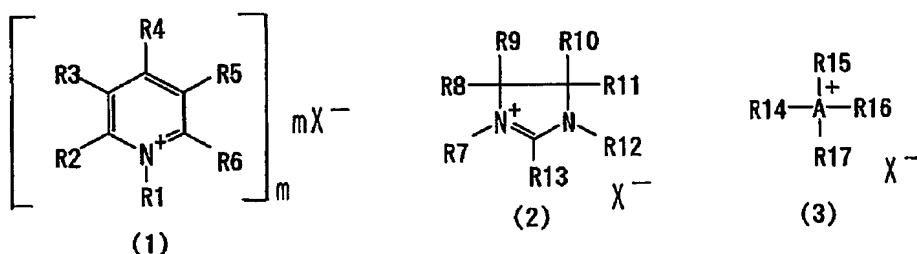
本発明はより反応が不活性化される電子供与性基置換芳香族ハロゲン化合物でも効率良く反応が進行し、また安価な塩素化芳香族化合物や臭素化芳香族化合物を用いることが可能な新規な製造方法であり、極めて高純度

25

のアリールアミン、特にトリアリールアミン又はジアリールアミンを低コストに製造する方法を提供することを目的とするものである。

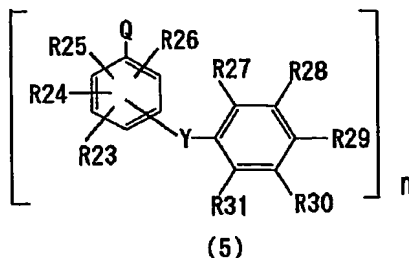
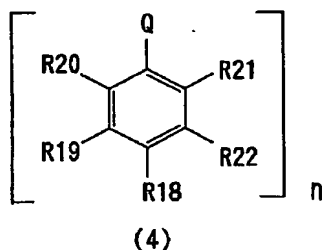
本発明の上記目的は、下記の方法によって達成される。

- 5        1.    下記一般式（１）～（３）で表される有機塩の少なくとも一つ、銅触媒および塩基の存在下で、下記一般式（４）または（５）で表される芳香族ハロゲン化合物と芳香族アミンとを反応させることを特徴とするアリールアミンの製造方法。



- 10        （式（１）～（３）中、Aは窒素原子、リン原子、ヒ素原子、アンチモン原子を示す。R 1～R 1 7は同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、カルボニル基、スルホニル基、オキシカルボニル基、カルボニルオキシ基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、カルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、ヘテロ環残基、ハロゲン原子を表す。ただしR 1、R 7、R 1 2、R 1 4～R 1 7は水素原子であってはならない。R 8とR 1 0とで二重結合を形成してもよく、またR 1～R 6及びR 7～R 1 3のそれぞれの中の結合し得る2つの置換基が結合して環を形成してもよい。mは1
- 15        または2を表す。mが2の場合はR 2～R 6のいずれかが連結基を表し、連結する二つにおいてそれぞれの連結部位は異なってもよい。X<sup>-</sup>は任意の

陰イオンを示す。)



- (式 (4) 及び (5) 中、Qは塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表す。
- Yは酸素原子、硫黄原子、 $-C(R_{32})(R_{33})-$ 、 $-N(R_{34})-$ 、アリーレン基を示す。R18～R34は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ジ置換アミノ基、ヘテロ環残基、ハロゲン原子を表す。R18～R22,
- R23～R34の結合し得る任意の2つの基によって環を形成してもよい。
- nは1または2を表す。一般式 (4) においてnが2の場合は、R18～R22のうちいずれかが連結基を示し、連結する二つにおいてそれぞれの連結部位は同一でも異なってもよい。一般式 (5) においてnが2の場合は、R23～R34のうちいずれかが連結基を示し、連結する二つにおいてそれぞれの連結部位は同一でも異なってもよい。

2. 芳香族ハロゲン化合物がヨウ素化合物または臭素化合物であることを特徴とする上記1.に記載のアリールアミンの製造方法。

3. 有機塩の少なくとも1つがピリジニウム塩、イミダゾリウム塩、ホスホニウム塩、アルソニウム塩およびスチボニウム塩よりなる群から選択されることを特長とする上記1.に記載のアリールアミンの製造方法。

4. 有機塩の少なくとも1つがホスホニウム塩であることを特長と

する上記 1. に記載のアリールアミンの製造方法。

5. 銅触媒の使用量が芳香族ハロゲン化合物 1 モルに対して 0. 0 0 1 ~ 0. 3 モルであることを特徴とする、上記 1. に記載のアリールアミンの製造方法。

5 6. 有機塩の使用量が、銅触媒に対して 0. 0 5 ~ 5. 0 0 倍モルであることを特徴とする、上記 1. に記載のアリールアミンの製造方法。

7. 有機塩の使用量が、銅触媒に対して 0. 6 0 ~ 1. 2 0 倍モルであることを特徴とする、上記 1. に記載のアリールアミンの製造方法。

8. 反応温度が 8 0 ~ 2 5 0 °C であることを特徴とする、上記 1. に  
10 記載のアリールアミンの製造方法。

9. 芳香族炭化水素化合物、飽和脂肪族化合物、不飽和脂肪族化合物、飽和脂環式化合物および不飽和脂環式化合物から選択される化合物を反応溶媒に用いることを特徴とする、上記 1. に記載のアリールアミンの製造方法。

15 10. 用いる反応溶媒の少なくとも 1 つが芳香族炭化水素化合物または不飽和脂環式化合物であることを特徴とする、請求項 9 に記載のアリールアミンの製造方法。

発明を実施するための最良の形態

20 本発明を更に詳細に説明する。

本発明はアリールアミン、特に電子材料用素材又はその中間体として有用な一群のトリアリールアミンもしくはジアリールアミンをウルマン縮合反応を用いて製造する際に、銅触媒と塩基、および上記有機塩の共存下で反応を行うことを特徴とする新規な製造方法である。本発明の製造方法で  
25 は、上記有機塩が介在することによって不活性基が置換した反応基質であっても従来のウルマン反応と比較してより低温で反応させることが可能と

なり、したがって高純度なアリールアミン化合物を製造することができる。  
また、従来のウルマン反応によるアリールアミンの合成では困難だった塩  
素化芳香族化合物や臭素化芳香族化合物を用いることも可能となり、高純  
度なアリールアミン化合物を低コストで製造することができる。

- 5 本発明で使用し得る有機塩は、一般式(1)～(3)で表される化合物  
であり、単独または2種類以上組み合わせて使用することができる。

- 一般式(1)～(3)で表される化合物中、R<sub>1</sub>～R<sub>17</sub>は具体的には  
水素原子、メチル、トリフルオロメチル、ヘキシル、ドデシル、ヘキサデ  
シル、オクタデシル等の直鎖アルキル基；i-プロピル、t-ブチル等の  
10 分岐アルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシル、アダマンチル等の環  
状アルキル基；ビニル、アリル、イソプロペニル、スチリル、シンナミル  
等のアルケニル基；エチニル、1-プロピニル、1-ブチニル、フェニル  
エチニル、メシチル-1-プロピニル、ナフチル-1-ブチニル等のアル  
キニル基；フェニル、トリル、ナフチル等のアリール基；ヒドロキシ  
15 基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、i-プロポキシ、t-ブトキシ等  
のアルコキシ基；フェノキシ、ナフチルオキシ等のアリールオキシ基；メ  
ルカプト基；エチルチオ、n-ヘキシルチオ、iso-テトラデシルチオ  
等のアルキルチオ基；フェニルチオ、ナフチルチオ等のアリールチオ基；  
アセチル、n-ヘキシルカルボニル、ベンゾイル、ナフトイル、カルバモ  
20 イル等のカルボニル基；メチルスルホニル、iso-プロピルスルホニル、  
フェニルスルホニル、スルファモイル等のスルホニル基；メトキシカルボ  
ニル、1-オクチルオキシカルボニル、フェノキシカルボニル等のオキシ  
カルボニル基；アセチルオキシ、n-オクチルカルボニルオキシ、ベンゾ  
イルオキシ等のカルボニルオキシ基；ニトロ基；シアノ基；アミノ、メチ  
25 ルアミノ、エチルアミノ、n-ヘキシルアミノ、フェニルアミノ、N，N  
-ジメチルアミノ、N，N-ジオクチルアミノ、N，N-ジフェニルアミ



ノ、N-エチル-N-フェニルアミノ等のアミノ基；アセチルアミノ、*tert*-ブチルカルボニルアミノ、ベンゾイルアミノ等のカルボニルアミノ基；エチルスルホニルアミノ、*n*-ドデシルスルホニルアミノ、フェニルスルホニルアミノ等のスルホニルアミノ基；2-フリル、2-チエニル、  
5 2-ピリジル等のヘテロ環残基；フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子が挙げられる。これらの基は更に置換基を有していてもよく、その置換基としては反応に関与しないものであれば、特に制限されることはなく、前記のR1～R17で表される置換基を挙げることができる。

また、R1～R6またはR7～R13の中の2つの結合し得る置換基が  
10 結合して環を形成してもよく、具体的にはシクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン等の飽和環；シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン等の部分飽和環；ベンゼン、ナフタレン等の芳香環；ピロリジン、ピペリジン、ピロール、ピリジン等の複素環が挙げられる。これらの環は更に置換基を有していてもよいし、更に環が縮合されてもよい。さらに置換  
15 基を有する場合、その置換基としては反応に関与しないものであれば、特に制限されることはなく、前記のR1～R17で表される置換基を挙げることができる。

*m*は1または2を表し、*m*=2の場合は、R2～R6のうちいずれかが連結基を示し、連結する二つの部位においてそれぞれの連結部位は同一で  
20 も異なってもよい。

X<sup>-</sup>は任意の陰イオンであり、安定に有機塩を形成できるものであれば特に限定されない。X<sup>-</sup>の例としては、F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>等のハロゲンイオン；水酸化物イオン；ClO<sup>-</sup>、ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>、ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、BrO<sup>-</sup>、BrO<sub>2</sub><sup>-</sup>、BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>、BrO<sub>4</sub><sup>-</sup>、IO<sup>-</sup>、IO<sub>2</sub><sup>-</sup>、IO<sub>3</sub><sup>-</sup>、IO<sub>4</sub><sup>-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、H  
25 SO<sub>4</sub><sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、BO<sub>2</sub><sup>-</sup>、BO<sub>3</sub><sup>-</sup>、H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub><sup>-</sup>、H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub><sup>-</sup>、H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>等のオキソ酸イオン；ClI<sub>2</sub>、ClBr<sub>2</sub>、BrCl<sub>2</sub>、BrI<sub>2</sub>、ICl<sub>2</sub>、I

$\text{Br}_2^-$ 、 $\text{Br}_3^-$ 、 $\text{I}_3^-$ 等のポリハロゲンイオン； $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ 、 $n-\text{C}_3\text{F}_7\text{CO}_2^-$ 等のカルボン酸イオン； $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $n-\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ 、 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ 等のスルホン酸イオン； $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ 等のイミドイオン； $\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3^-$ 等のカルボニウムイオン； $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$ 、 $\text{B}_5\text{O}_8^-$ 等のホウ素酸イオン； $\text{HF}_2^-$ 、 $\text{H}_2\text{F}_3^-$ 等のフッ化水素酸イオン； $\text{PF}_6^-$ 等のリン酸イオン； $\text{SCN}^-$ 、 $\text{NCS}^-$ 等のチオシアン酸イオン； $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{SbCl}_6^-$ 等のアンチモン化物イオンが挙げられる。

一般式(1)で表される有機塩の具体例としては、以下のものが挙げられる。(i)ピリジニウム塩：1-エチルピリジニウムクロライド、1-  
 10 n-ブチルピリジニウムクロライド、1-ヘキシルピリジニウムクロライド、1-アセトニルピリジニウムクロライド、4-カルバモイル-1-n-ヘキサデシルピリジニウムクロライド、1-(カルバモイルメチル)ピリジニウムクロライド、3-カルバモイル-1-メチルピリジニウムクロ  
 15 1-シアノメチルピリジニウムクロライド、4-ジメチルアミノ-1-ネオペンチルピリジニウムクロライド、1-(エトキシカルボニルメチル)ピリジニウムクロライド、1-メチルピリジニウム-2-アルド  
 オキシムクロライド、N-n-オクタデシル-4-スチルバゾールブロマイド、1-アミノピリジニウムアイオダイド、2-クロロ-1-メチルピ  
 20 リジニウムアイオダイド、1-エトキシ-4-メトキシカルボニルピリジニウムアイオダイド、1-n-ヘキシルピリジニウムテトラフルオロボレー  
 ト、2-ブロモ-1-エチルピリジニウムテトラフルオロボレート、1-フルオロ-3,5-ジクロロピリジニウムテトラフルオロボレート、1-フルオロ-2,4,6-トリメチルピリジニウムテトラフルオロボレー  
 ト、1-ブチルピリジニウムヘキサフルオロホスフェート、2-クロロ-  
 25 1-メチルピリジニウムp-トルエンスルホネート、1-フルオロ-3,5-ジクロロピリジニウムトリフレート、1-フルオロ-2,4,6-トリ

リメチルピリジニウムトリフラート等。

(i i) ビピリジニウム塩：1, 1'-ジメチル-2, 2'-ビピリジニウムジクロライド、1, 1'-ジメチル-2, 3-ビピリジニウムジクロライド、1, 1'-ジエチル-2, 4-ビピリジニウムジクロライド、1, 1'-ジベンジル-4, 4'-ビピリジニウムジクロライド、1, 1'-  
 5 n-ブチル-2, 3-ビピリジニウムジブロマイド、1, 1'-ジペンチル-2, 4-ビピリジニウムジブロマイド、1, 1'-ジフェニル-4, 4'-ビピリジニウムジブロマイド、1, 1'-ビス(2, 4-ジニトロフェニル)-4, 4'-ビピリジニウムジブロマイド、1, 1'-ジ-  
 10 n-ヘキシル-2, 2-ビピリジニウムジアイオダイド、1, 1'-ジ-  
 n-オクチル-2, 3-ビピリジニウムジアイオダイド、1, 1'-ジフェニル-4, 4'-ビピリジニウムジアイオダイド等。

(i i i) キノリニウム塩：1-n-プロピルキノリニウムクロライド、1-フェニルキノリニウムクロライド、1-エチルイソキノリニウムブ  
 15 ロマイド、1-ベンジルイソキノリニウムブロマイド、1-i-プロピルベンゾ[b]キノリニウムブロマイド、1-n-ブチルベンゾ[f]キノリニウムブロマイド、1-i-ブチルベンゾ[g]キノリニウムブロマイド、1-  
 s e c-ブチルベンゾ[h]キノリニウムブロマイド、1-t-ブチルベン  
 20 ゾ[c]イソキノリニウムアイオダイド、1-n-デシルベンゾ[c]イソ  
 キノリニウムアイオダイド等。

一般式(2)で表される有機塩の具体例としては、以下のものが挙げられる。(i) イミダゾリウム塩：1-エチル-3-メチルイミダゾリウム  
 クロライド、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロライド、1-ヘ  
 キシル-3-メチルイミダゾリウムクロライド、1-ブチル-2, 3-ジ  
 25 メチルイミダゾリウムクロライド、1, 3-ジデシル-2-メチルイミダ  
 ザリウムクロライド、2-クロロ-1, 3-ジメチルイミダゾリウムクロ

- ライド、1-ドデシル-2-メチル-3-ベンジルイミダゾリウムクロライド、1、3-ビス(2, 6-イソプロピルフェニル)イミダゾリウムクロライド、1、3-ビス(2, 4, 6-トリメチルフェニル)イミダゾリウムクロライド、1、3、4, 5-テトラフェニルイミダゾリウムブロマイド、1、3-ジシクロヘキシルイミダゾリウムアイオダイド、1、3-ジアダマンチルイミダゾリウムアイオダイド、2、4, 5-トリクロロ-1、3-ジメチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート等。
- 10 (i i) イミダゾリニウム塩：1、3-ジメチルイミダゾリニウムクロライド、2-クロロ-1、3-ジメチルイミダゾリニウムクロライド、2-クロロ-1、3-ジエチルイミダゾリニウムクロライド、1、3-ジエチルイミダゾリニウムブロマイド、1、3-ジ-n-ブチルイミダゾリニウムブロマイド、2、4, 5-トリクロロ-1、3-ジメチルイミダゾリニウム-p-トルエンスルホネート、2-クロロ-4, 5-ジフェニル-1、
- 15 3-ジメチルイミダゾリニウムテトラフルオロボレート、2-クロロ-1、3-ジメチルイミダゾリニウムヘキサフルオロホスフェート、2-クロロ-1、3-ジメチルイミダゾリニウムトリフルオロメタンスルホネート等。
- (i i i) ベンズイミダゾリウム塩：1, 3-ジメチルベンズイミダゾリ
- 20 ウムクロライド、1-エチル-3-メチルベンズイミダゾリウムクロライド、1-ブチル-3-メチルベンズイミダゾリウムブロマイド、1-ヘキシル-3-メチルベンズイミダゾリウムブロマイド、2-クロロ-1, 3-ジメチルベンズイミダゾリウムブロマイド、1-ブチル-2, 3-ジメチルベンズイミダゾリウムアイオダイド、2-フェニル-1-ヘキシル-
- 25 3-メチルベンズイミダゾリウムアイオダイド等。

一般式(3)で表される有機塩の具体例としては、以下のものが挙げら

れる。(i) アンモニウム塩；テトラエチルアンモニウムフルオライド、  
トリメチルスチルルアンモニウムクロライド、テトラ-*n*-ブチルアンモ  
ニウムクロライド、テトラ-*n*-アミルアンモニウムクロライド、ベンジ  
ルトリエチルアンモニウムクロライド、トリメチルビニルアンモニウムブ  
5 ロマイド、3-(トリフルオロメチル)フェニルトリメチルアンモニウム  
ブロマイド、テトラ-*n*-ヘキシルアンモニウムブロマイド、ベンジルト  
リエチルアンモニウムアイオダイド、*N,N*-ジメチルメチレンアンモニ  
ウムアイオダイド、(2-ヒドロキシエチル)トリエチルアンモニウムア  
イオダイド、3-(トリフルオロメチル)フェニルトリメチルアンモニウ  
10 ムアイオダイド、ベンジルトリエチルアンモニウムハイドロオキサイド、  
ベンジルトリメチルアンモニウムトリブロマイド、*n*-ヘキサデシルトリ  
メチルアンモニウムヘキサフルオロホスフェート、*n*-ヘキサデシルトリ  
メチルアンモニウムパークロレート、*n*-ヘキサデシルトリメチルアンモ  
ニウムテトラフルオロボレート、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムジフル  
15 オライド、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムジブロモクロライド、テトラ  
-*n*-ブチルアンモニウムジブロモアイオダイド、テトラ-*n*-ブチルア  
ンモニウムジハイドロゲントリフルオライド、テトラ-*n*-ブチルアンモ  
ニウムヘキサフルオロホスフェート、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムハ  
イドロゲンサルフェート、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムパークロレー  
20 ト、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムホスフェート、テトラ-*n*-ブチル  
アンモニウムテトラフェニルボレート、テトラ-*n*-ブチルアンモニウム  
チオシアネート、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムトリアイオダイド、テ  
トラエチルアンモニウムp-トルエンスルホネート、テトラエチルアンモ  
ニウムトリフルオロメタンスルホネート、テトラメチルアンモニウムアセ  
25 テート、テトラメチルアンモニウムサルフェート、アセチルコリンブロマ  
イド、ベンゾイルチオコリンアイオダイド等。

- (i i) ホスホニウム塩；テトラ-*n*-ブチルホスホニウムフルオライド、アセトニルトリフェニルホスホニウムクロライド、アリルトリフェニルホスホニウムクロライド、ベンジルトリフェニルホスホニウムクロライド、4-クロロベンジルトリフェニルホスホニウムクロライド、4-クロロメチルトリフェニルホスホニウムクロライド、シアノメチルトリ-*n*-ブチルホスホニウムクロライド、メトキシメチルトリフェニルホスホニウムクロライド、テトラ-*n*-ブチルホスホニウムクロライド、テトラキス（ヒドロキシメチル）ホスホニウムクロライド、テトラフェニルホスホニウムクロライド、（ホルミルメチル）ホスホニウムクロライド、メトキシカルボニルメチル（トリフェニル）ホスホニウムクロライド、アリルトリフェニルホスホニウムブロマイド、*n*-アミルトリフェニルホスホニウムブロマイド、ベンジルトリフェニルホスホニウムブロマイド、プロモメチルトリフェニルホスホニウムブロマイド、3-ブロモプロピルトリフェニルホスホニウムブロマイド、*n*-ブチルトリフェニルホスホニウムブロマイド、2-カルボキシエチルトリフェニルホスホニウムブロマイド、4-カルボキシブチルトリフェニルホスホニウムブロマイド、3-カルボキシプロピルトリフェニルホスホニウムブロマイド、シンナミルトリフェニルホスホニウムブロマイド、シクロプロピルトリフェニルホスホニウムブロマイド、2-ジメチルアミノエチルトリフェニルホスホニウムブロマイド、4-エトキシベンジルトリフェニルホスホニウムブロマイド、エトキシトリフェニルホスホニウムブロマイド、*n*-ヘプチルトリフェニルホスホニウムブロマイド、*n*-ヘキシルトリフェニルホスホニウムブロマイド、エトキシカルボニルメチル（トリフェニル）ホスホニウムブロマイド、メチルトリフェニルホスホニウムブロマイド、エチルトリフェニルホスホニウムブロマイド、*n*-プロピルトリフェニルホスホニウムブロマイド、*n*-ブチルトリフェニルホスホニウムブロマイド、テトラエチルホスホニウムブロマ

イド、テトラ-*n*-オクチルホスホニウムブロマイド、テトラフェニルホ  
スホニウムブロマイド、トリフェニルビニルホスホニウムブロマイド、フ  
ェナシルトリフェニルホスホニウムブロマイド、イソプロピルトリフェニ  
ルホスホニウムアイオダイド、(N-メチル-N-フェニルアミノ) トリ  
5 フェニルホスホニウムアイオダイド、メチルトリフェニルホスホニウムア  
イオダイド、テトラフェニルホスホニウムアイオダイド、テトラ-*n*-ブ  
チルホスホニウムハイドロオキサイド、テトラエチルホスホニウムヘキサ  
フルオロホスフェート、テトラエチルホスホニウムテトラフルオロボレー  
ト、テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムサルフェート、テトラ  
10 フェニルホスホニウムテトラフェニルボレート等。

(i i i) アルソニウム塩；テトラ-*n*-ブチルアルソニウムクロライド、  
テトラ-*n*-ブチルアルソニウムブロマイド、トリフェニルメチルアルソ  
ニウムアイオダイド、トリフェニル(2-メチルフェニル)アルソニウ  
ムハイドロオキサイド、トリフェニル(4-メトキシフェニル)アルソニ  
15 ウムアセテート、トリフェニル(4-クロロフェニル)アルソニウムナイ  
トレート、トリフェニル(3-ニトロフェニル)アルソニウムパークロレ  
ート、トリフェニル(2, 4, 6-トリメチルフェニル)アルソニウムテ  
トラフルオロボレート、トリス(3-メチルフェニル)(フェニル)アル  
ソニウムテトラフェニルボレート、トリス(4-メトキシフェニル)(フ  
20 ェニル)アルソニウムヘキサフルオロホスフェート、トリス(4-フルオ  
ロフェニル)(フェニル)アルソニウムトリフルオロメタンスルホネート  
等。

(i V) スチボニウム塩；テトラ-*n*-ブチルスチボニウムブロマイド、  
テトラフェニルスチボニウムブロマイド、トリフェニルメチルスチボニウ  
ムアイオダイド、トリフェニルベンジルスチボニウムハイドロオキサイド、  
25 トリフェニル(2-メチルフェニル)スチボニウムパークロレート、トリ

フェニル（４－メトキシフェニル）スチボニウムテトラフルオロボレート、  
トリス（４－メチルフェニル）（メチル）スチボニウムヘキサフルオロボ  
スフェート、トリス（２－メトキシフェニル）（メチル）スチボニウムト  
リフルオロメタンカーボネート、テトラキス（４－メチルフェニル）スチ  
5 ボニウムトリフルオロメタンスルホネート等。

これらの有機塩は反応系にそのまま添加してもよいし、公知の方法（例  
えば、Ann. , 1851, 78, 95 ; Ann. , 1902, 321,  
166 ; Ber. , 1915, 48, 1759 ; Ber. , 1921, 5  
4, 1451、1461 ; J. Chem. Soc. , 1930, 192  
10 1 ; Ber. , 1954, 61, 908 ; Ann. , 1952, 577,  
26 ; Inorg. Chem. , 1971, 10, 1900 ; Inorg.  
Chem. , 1996, 35 (5) , 1168 ; Chem. Eur. J. ,  
1996, 12 (2) , 1627 ; Ionics , 1997, 3, 35  
6 ; Chem. Commun , 2001, 1466等）により反応系内で  
15 調整してそのまま反応に使用してもよい。また、ポリスチレン等の高分子  
に結合した有機塩も購入可能であり同様に使用できる。その場合は回収し  
て再利用することができるので好ましい。

これらの有機塩共存下でウルマン反応を行うことによって、より低温で  
の反応が可能となり、また、従来のウルマン反応によるアリアルアミンの  
20 合成では困難な塩素化芳香族化合物や臭素化芳香族化合物を用いることが  
可能である。

これらの有機塩の中でも、好ましくはホスホニウム塩、アルソニウム塩、  
またはスチボニウム塩であり、これらを添加した場合には顕著な反応促進  
効果が得られ、高収率、且つ高純度のアリアルアミン化合物を得ることが  
25 できる。これらの中でも更に好ましくは、テトラ－*n*－ブチルホスホニウ  
ムクロライド、ベンジルトリフェニルホスホニウムクロライド、テトラフ



- エニルホスホニウムクロライド、テトラ-*n*-ブチルホスホニウムブロマ  
 イド、テトラフェニルホスホニウムブロマイド、メチルトリフェニルホス  
 ホニウムブロマイド、エチルトリフェニルホスホニウムブロマイド、*n*-  
 ブチルトリフェニルホスホニウムブロマイド、テトラ-*n*-ブチルホスホ  
 5 ニウムハイドロオキサイド、テトラ-*n*-ブチルアルソニウムクロライド、  
 テトラ-*n*-ブチルアルソニウムブロマイド、トリフェニルメチルアルソ  
 ニウムアイオダイド、トリフェニル（2-メチルフェニル）アルソニウム  
 ハイドロオキサイド、トリフェニル（2，4，6-トリメチルフェニル）  
 アルソニウムテトラフルオロボレート、トリス（3-メチルフェニル）  
 10 （フェニル）アルソニウムテトラフェニルボレート、テトラ-*n*-ブチル  
 スチボニウムブロマイド、テトラフェニルスチボニウムブロマイド、トリ  
 フェニルメチルスチボニウムアイオダイド、トリフェニルベンジルスチボ  
 ニウムハイドロオキサイド、トリフェニル（2-メチルフェニル）スチボ  
 ニウムパークロレート、トリス（4-メチルフェニル）（メチル）スチボ  
 15 ニウムヘキサフルオロホスフェートが挙げられる。上記の中で、ホスホニ  
 ウム塩がより安価で毒性も少ないので特に好ましい。

- これらの有機塩は、含有銅触媒に対し、0.05～5.00倍モル（銅  
 触媒1モルに対して有機塩0.05～5.00モルの比率）の範囲で使用  
 され、好ましくは0.40～2.00倍モル、より好ましくは0.60～  
 20 1.20倍モルの範囲で使用される。有機塩の使用量を上記範囲とするこ  
 とで、十分に反応促進効果が得て、反応速度の低下や不純物の増加を抑え  
 られるので好ましい。

本発明で用いる芳香族ハロゲン化合物は一般式（4）もしくは（5）で  
 表される化合物である。

- 25 一般式（4）もしくは（5）において、Qは塩素原子、臭素原子または  
 ヨウ素原子を表す。Yは酸素原子、硫黄原子、 $-C(R^{32})(R^{33})$ 、

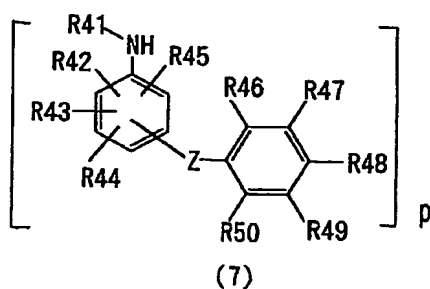
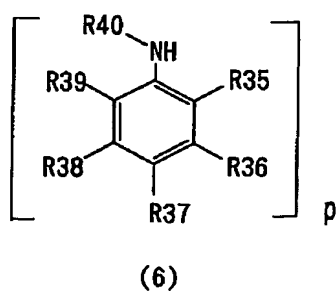
- ーN (R 3 4)、アリーレン基を示す。Yがアリーレン基の場合は具体的にはフェニレン基、ナフチレン基、アントラニレン基、フェナントリレン基、ピレニレン基等が挙げられる。R 1 8～R 3 4は具体的には、水素原子；メチル基、トリフルオロメチル基、ヘキシル基、ドデシル基、ヘキサ
- 5 デシル基、オクタデシル基等の直鎖アルキル基；i-プロピル基、t-ブチル基等の分岐アルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基等の環状アルキル基；ビニル基、アリル基、イソプロペニル基、スチリル基、シンナミル基等のアルケニル基；エチニル基、1-プロピニル基、1-ブチニル基、フェニルエチニル基、メシチルー1-プロピニル
- 10 基、ナフチルー1-ブチニル基等のアルキニル基；フェニル基、メシチル基、ビフェニル基、ナフチル基、フェナントリル基等のアリール基；メトキシ基、プロポキシ基、i-プロポキシ基、t-ブトキシ基等のアルコキシ基；フェノキシ基、トリルオキシ基、キシリルオキシ基、ナフチルオキシ基等のアリールオキシ基；ジメチルアミノ基、N-エチルーN-フェニル
- 15 ルアミノ基、ジフェニルアミノ基、N-フェニルーN-ナフチルアミノ基等のジ置換アミノ基；フリル基、チエニル基、ピリジル基等のヘテロ環残基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子を表す。これらの基は更に置換基を有していても良く、その置換基としては、前記のR 1 8～R 3 4で表される置換基を挙げることができる。
- 20 また、R 1 8～R 2 2、及びR 2 3～R 3 4の結合し得る任意の2つの基によって環を形成してもよい。形成される環としてはシクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、アダマンタン等の飽和環；シクロペンタジエン、ベンゼン、シクロヘプテン、シクロヘプタトリエン等の不飽和環；オキサラン、チオラン、オキサン、チアン、N-置換ピペリジン等の
- 25 複素環が挙げられる。これらの環は更に置換基を有していてもよいし、更に環が縮合されてもよい。さらに置換基を有する場合、その置換基として

は反応に関与しないものであれば、特に制限されることはなく、前記の R 18 ~ R 34 で表される置換基を挙げることができる。

n は 1 または 2 を表す。一般式 (4) において n が 2 の場合は、R 18 ~ R 22 のうちいずれかが連結基を示し、連結する 2 つにおいて、それぞれ  
5    の連結部位は同一でも異なってもよい。一般式 (5) において n が 2 の場合は、R 23 ~ R 34 のうちいずれかが連結基を示し、連結する 2 つにおいて、それぞれの連結部位は同一でも異なってもよい。

従来、芳香族ハロゲン化合物にニトロ基、シアノ基、カルボキシル基等の電子吸引性基が置換している場合には反応がより活性化される為、塩素  
10    化芳香族化合物や臭素化芳香族化合物でも使用することが可能であり、また反応温度も従来のウルマン反応に比べて低温での反応が可能である。しかし、無置換であるかまたは電子供与性基が置換した芳香族ハロゲン化合物を基質とする場合は反応性が低く、通常高温かつ長時間反応を必要とする。本発明で用いるのは無置換または電子供与性基が置換した芳香族ハロ  
15    ゲン化合物であり、従来、非常に過酷な反応条件でしか合成できなかったアリールアミンが、本発明を用いることによって温和な反応条件で合成することが可能である。また、本発明により従来のウルマン反応では困難であったより安価な塩素化芳香族化合物や臭素化芳香族化合物を用いることも可能である。

20    本発明において、原料である芳香族アミンは下記一般式 (6) もしくは (7) で表される化合物である。



式中、Zは酸素原子、硫黄原子、 $-C(R51)(R52)$ 、 $-N(R53)$ 、アリール基を示す。R35～R53は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、  
 5 アミノ基、ニトロ基、ヘテロ環残基を表す。また、R35～R40、またはR41～R53の結合し得る任意の2つの基によって環を形成してもよい。pは1または2を表し、一般式(6)においてp=2の場合は、R35～R40のうちいずれかが連結基を示し、それぞれの連結部位は同一でも異なってもよい。一般式(7)においてp=2の場合は、R41～R53のうちいずれかが連結基を示し、連結する2つにおいて、それぞれの連結部位は同一でも異なってもよい。  
 10

R35～R53は具体的には水素原子；メチル、トリフルオロメチル、ヘキシル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシル等の直鎖アルキル基；  
 i-プロピル、t-ブチル等の分岐アルキル基；シクロペンチル、シクロ  
 15 ヘキシル、アダマンチル等の環状アルキル基；ビニル、アリル、イソプロペニル、スチリル、シンナミル等のアルケニル基；エチニル、1-プロピニル、1-ブチニル等のアルキニル基；フェニル、メシチル、ビフェニル、ナフチル、フェナントリル等のアリール基；メトキシ、プロポキシ、i-  
 20 プロポキシ、t-ブトキシ等のアルコキシ基；フェノキシ、トリルオキシ、キシリルオキシ、ナフチルオキシ等のアリールオキシ基；アミノ、メチルアミノ、n-ヘキシルアミノ、フェニルアミノ、ジメチルアミノ、N-エ

チルーN-フェニルアミノ、ジフェニルアミノ等のアミノ基；ニトロ基；フリル、チエニル、ピリジル等のヘテロ環残基が挙げられる。これらの基は更に置換基を有していても良い。さらに置換基を有する場合、その置換基としては反応に関与しないものであれば、特に制限されることはなく、

5 前記のR 3 5～R 5 3で表される置換基を挙げることができる。

Zがアリーレン基の場合は具体的にはフェニレン基、ナフチレン基、アントラニレン基、フェナントリレン基、ピレニレン基等が挙げられ、任意の位置で結合してよい。また、R 3 5～R 4 0もしくはR 4 1～R 5 3において2つの基によって形成される環としてはシクロペンタン、シクロヘキサ

10 キサン、シクロヘプタン、アダマンタン等の飽和環；シクロペンタジエン、ベンゼン、シクロヘプテン、シクロヘプタトリエン等の不飽和環；ピロリジン、ピロール、ピペリジン、ピリジン、モルホリン、チオモルホリン、ピペラジン、アザシクロヘプタン、アザシクロヘプテン、アザシクロヘプタトリエン等の複素環が挙げられる。これらの環は更に置換基を有していてもよいし、更に環が縮合されてもよい。さらに置換基を有する場合、その置換基としては反応に関与しないものであれば、特に制限されることはなく、前記のR 3 5～R 5 3で表される置換基を挙げることができる。芳香族アミン化合物の使用量は、芳香族ハロゲン化合物に対して通常0.4

15 ～4当量、好ましくは0.5～2当量である。

20 本発明で使用される銅触媒としては、特に制限されるものではなく、ウルマン縮合反応で通常使用される触媒を用いることができる。例えば銅粉、塩化第一銅、塩化第二銅、臭化第一銅、臭化第二銅、沃化銅、酸化第一銅、酸化第二銅、硫酸銅、硝酸銅、炭酸銅、水酸化第二銅等が挙げられ、好ましくは塩化銅、臭化銅、沃化銅である。これらの銅触媒の使用量は芳香族ハロゲン化合物1モルに対して通常0.001～0.3モル、好ましくは

25 0.01～0.2モルである。

また必要に応じてヨウ化リチウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化カリウム、ヨウ化ルビジウム、ヨウ化セシウム等の助触媒を添加することもできる。これらの助触媒を添加する場合、その使用量は芳香族ハロゲン化合物 1 モルに対して 0.001～0.5 モル、好ましくは 0.01～0.2 モルである。

本発明において使用される塩基としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム等のアルカリ金属水酸化物、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ルビジウム、炭酸セシウム等のアルカリ金属炭酸化物、燐酸三リチウム、燐酸三ナトリウム、燐酸三カリウム等のアルカリ金属燐酸化物、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムメトキシド、カリウムエトキシド、リチウム-tert-ブトキシド、ナトリウム-tert-ブトキシド、カリウム-tert-ブトキシド等のアルカリ金属アルコキシドが挙げられる。上記中アルカリ金属アルコキシドは反応系にそのまま添加するか、またはアルカリ金属、水素化アルカリ金属、水酸化アルカリ金属等とアルコールから調製して使用してもよい。これらの塩基のなかで好ましくは水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムである。

これらの塩基は芳香族アミンに対して 1.0～4.0 等量、好ましくは 1.2～2.0 等量使用される。

本発明の製造方法においては、反応溶媒を使用しなくても良いが、必要に応じて芳香族化合物もしくは脂肪族化合物を反応溶媒として用いることができる。具体的には以下の溶媒が挙げられる。

(I) ハロゲン化されてもよい芳香族炭化水素化合物：トルエン、キシレン、メシチレン、デュレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、ジイソプロピルベンゼン、ジフェニルメタン、クロロベ

ンゼン、1, 2-ジクロロベンゼン、1, 2, 4-トリクロロベンゼン等。

(II) 環骨格がジヒドロ化、テトラヒドロ化、ヘキサヒドロ化、オクタヒドロ化、デカヒドロ化等、部分的に水素添加された水素化芳香族炭化水素化合物：1, 4-ジヒドロナフタレン、1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン、9, 10-ジヒドロアントラセン、9, 10-ジヒドロフェナントレン、4, 5, 9, 10-テトラヒドロピレン、1, 2, 3, 6, 7, 8-ヘキサヒドロピレン、ドデカヒドロトリフェニレン等。

(III) 飽和脂肪族化合物：ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン、2-メチルドデカン、4-エチルウンデカン、テトラデカン、ペンタデカン、3, 3-ジメチルトリデカン、ヘキサデカン、ヘプタデカン、2-メチルー4-エチルテトラデカン等。

(IV) 不飽和脂肪族化合物：1-ヘプテン、2-ヘプチン、2-オクテン、3-ノネン、1-デシン、1-ウンデセン、4-ドデセン、3, 3-ジメチルー1-デセン、1, 3, 5-ドデカトリエン、5-トリデセン、3-メチルー4-エチルー2-デセン、1-ドデシン、3-ドデセン-1-イン、1-トリデシン、5, 5-ジメチルー3-ウンデセン-1-イン、5-エチニルー1, 3-ドデカジエン、オシメン、ミルセン、スクアレナ等。

(V) 飽和脂環式化合物：ジシクロヘキシル、デカヒドロナフタレン、ドデカヒドロフルオレン等。

(VI) 不飽和脂環式化合物： $\alpha$ -テルピネン、 $\beta$ -テルピネン、 $\gamma$ -テルピネン、テルピノレン、(+)- $\alpha$ -フェランドレン、(-)- $\beta$ -フェランドレン、(-)-1-p-メンテン、(+)-3-メンテン、ジペンテン、(+)-リモネン、(+)-サビネン、(+)- $\alpha$ -ピネン、(+)- $\beta$ -ピネン、(-)- $\beta$ -カジネン、(-)- $\beta$ -カリオフィレン、(-)- $\beta$ -サンタレン、(-)- $\alpha$ -セドレン、(+)- $\beta$ -セリ

ネン、(一) -  $\beta$  - ビサボレン、 $\alpha$  - フムレン等。

上記の溶媒のなかでも、トルエン、キシレン、ジエチルベンゼン、ジイソプロピルベンゼン等のアルキルベンゼンや、 $\alpha$  - テルピネン、 $\beta$  - テルピネン、 $\gamma$  - テルピネン、フェランドレン、テルピノレン等のテルペンが  
5 好ましい。これらの溶媒を用いることにより不純物の生成が抑制され、高収率で高純度のアリールアミンを製造することができる。

これら芳香族化合物及び脂肪族化合物は、1種単独で又は2種以上を組み合わせて溶媒として使用することができる。これらの反応溶媒は、通常原料の芳香族ハロゲン化合物1モルに対して100～1000mlの割合  
10 で使用される。

本発明における反応温度は80～250℃の範囲である。使用する芳香族ハロゲン化合物がヨウ素化合物の場合、反応温度は通常80～180℃、好ましくは90～130℃の範囲である。

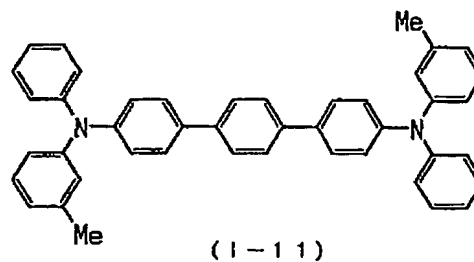
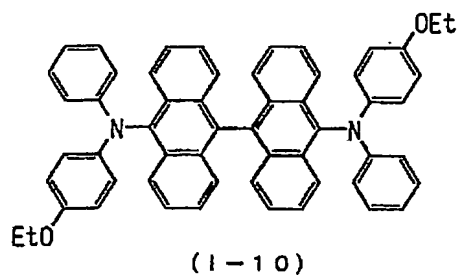
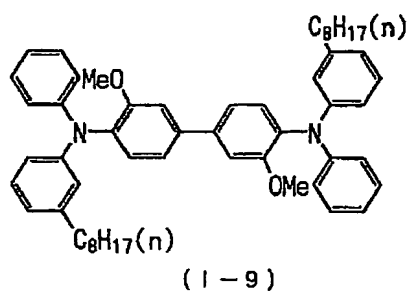
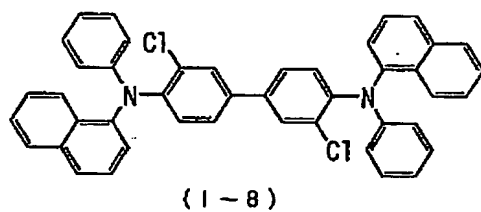
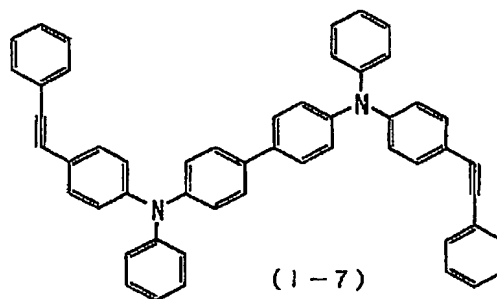
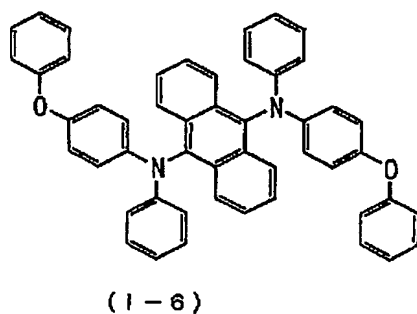
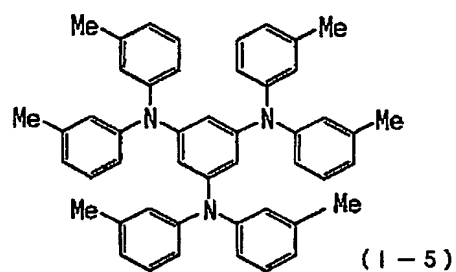
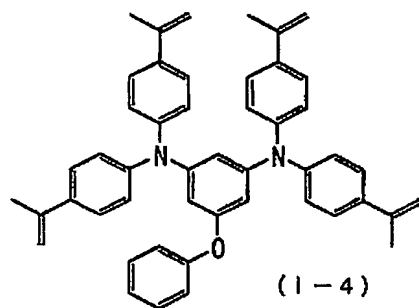
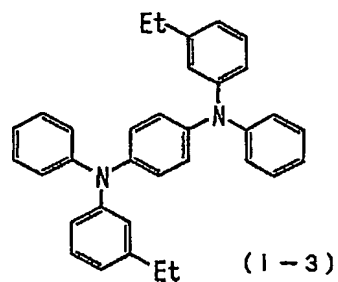
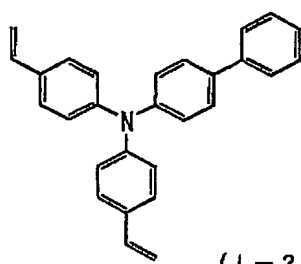
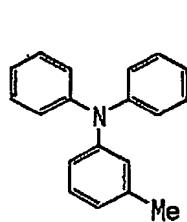
臭素化合物や塩素化合物の場合は反応部位の数によって異なり、これらの基質の反応部位が1つの場合は通常80～250℃、好ましくは90～130℃の範囲である。反応部位が2つ以上の場合は通常80～250℃、  
15 好ましくは170～210℃の範囲である。

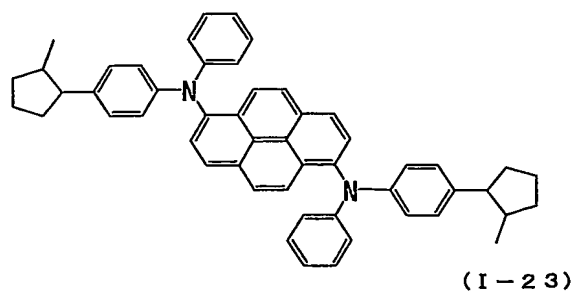
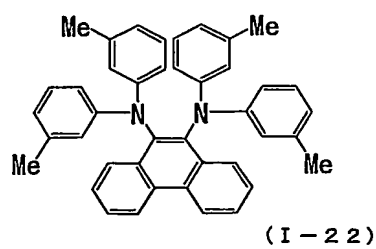
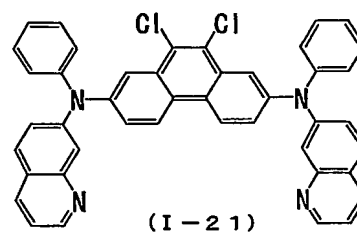
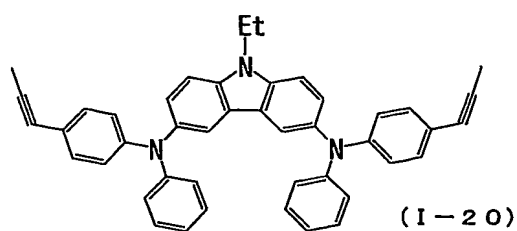
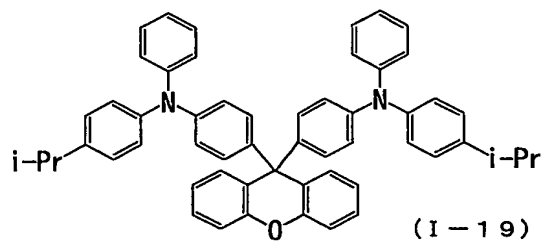
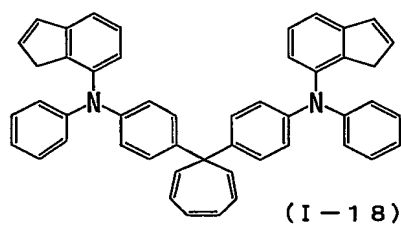
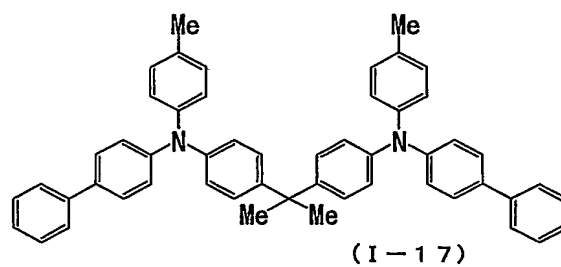
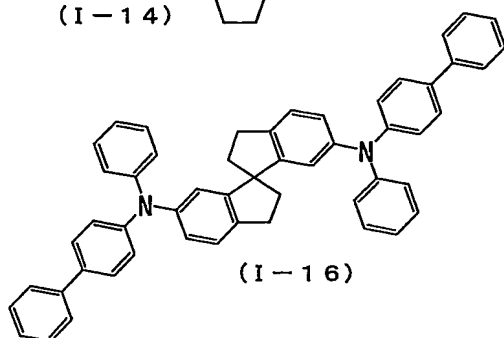
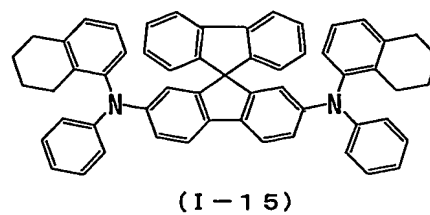
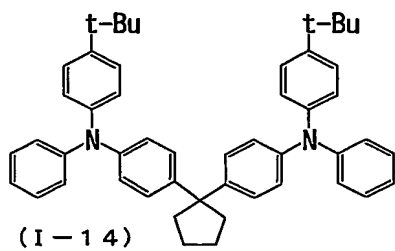
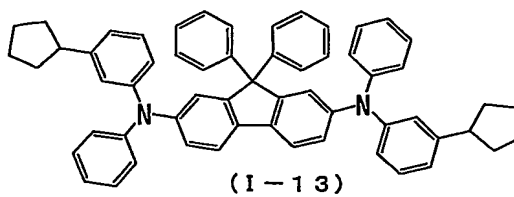
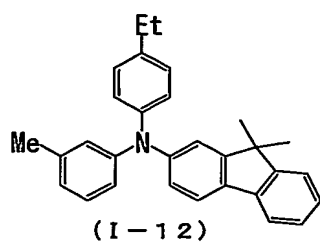
反応時間は、使用する原料と添加する有機塩、および反応条件によって異なるが、芳香族ヨウ素化合物の場合は通常1～3時間程度、芳香族塩素  
20 化合物や芳香族臭素化合物の場合は通常1～12時間程度である。

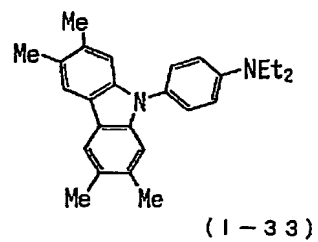
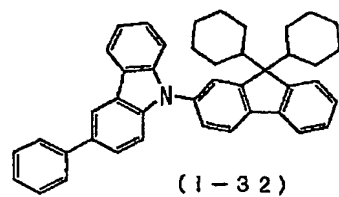
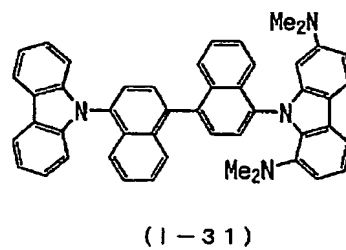
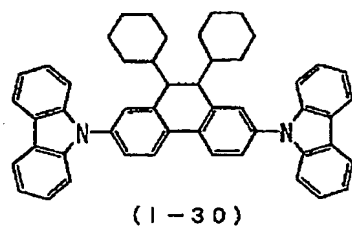
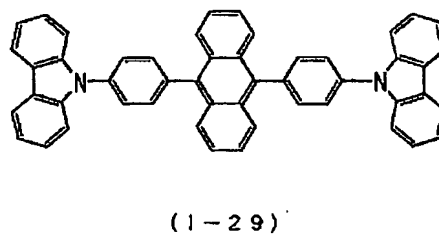
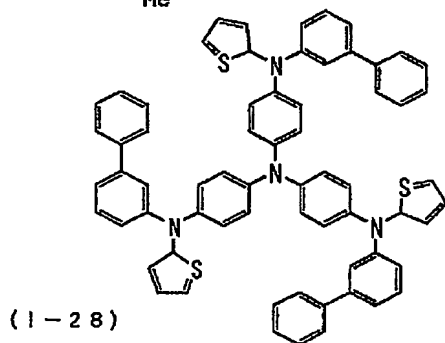
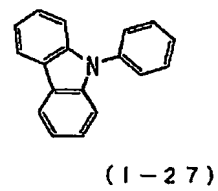
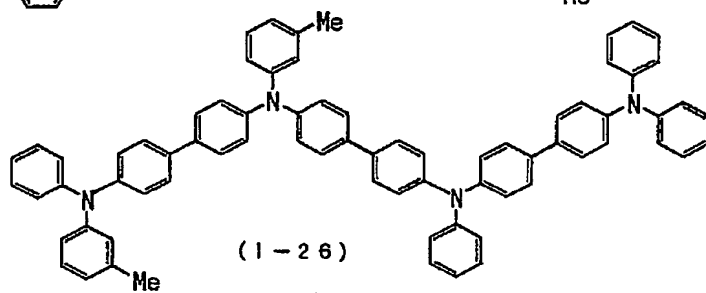
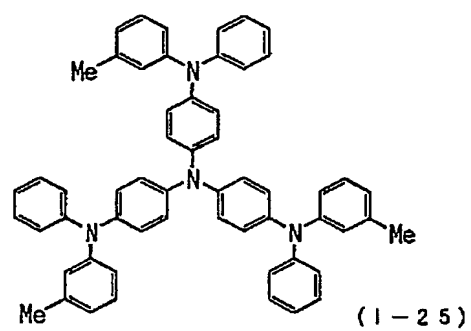
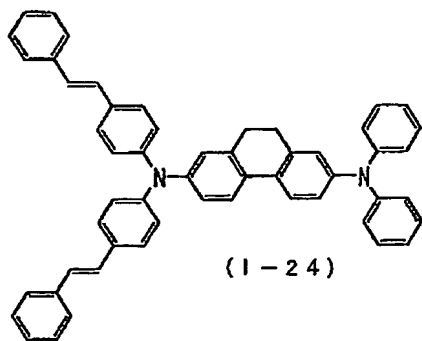
なお反応は副生成物の生成を防止して高純度のアリールアミンを製造するために、窒素やアルゴン等の不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。

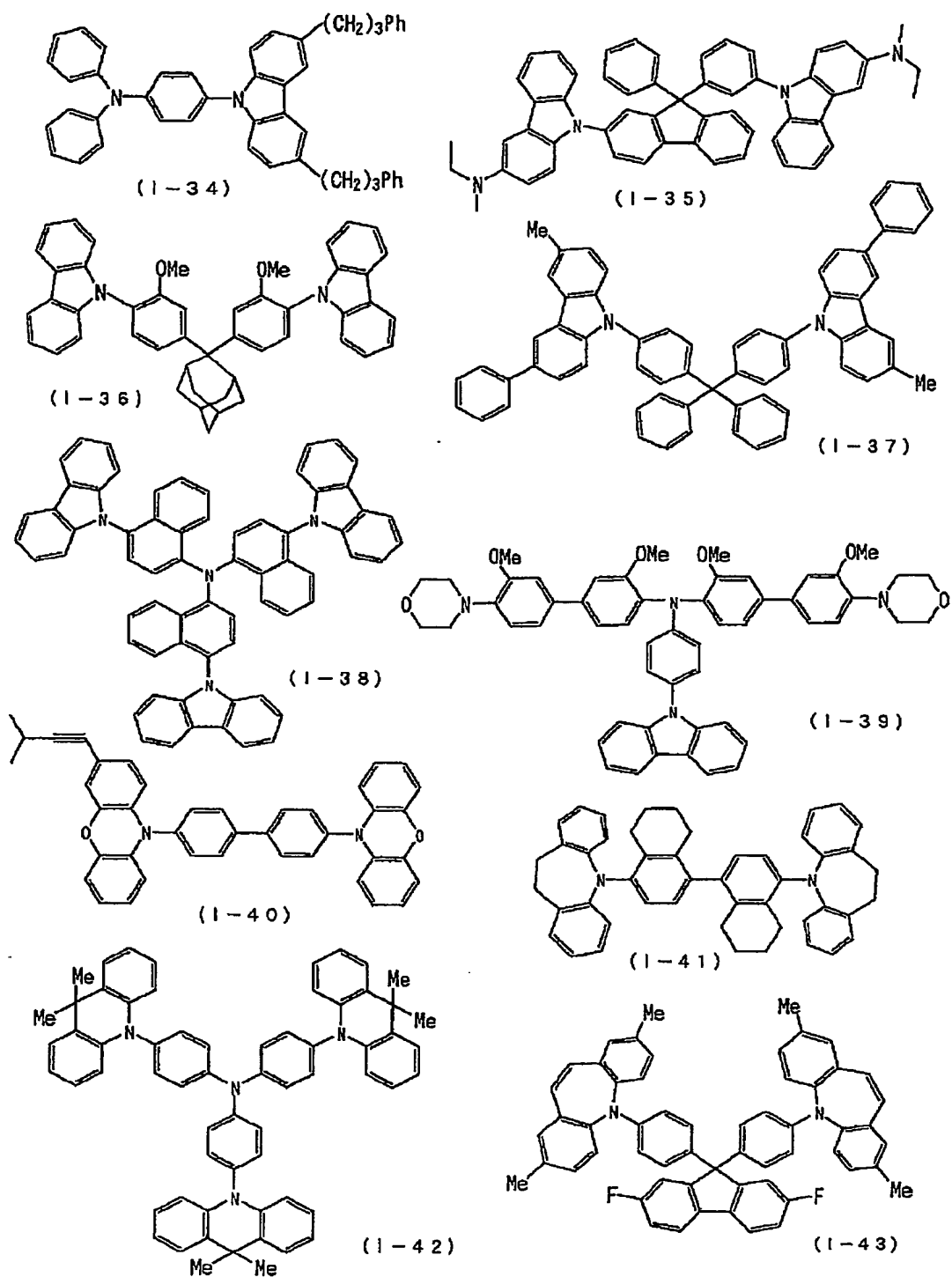
本発明で合成され得るアリールアミン類の具体例を下記に示すが、本発明はこれに限定されない。

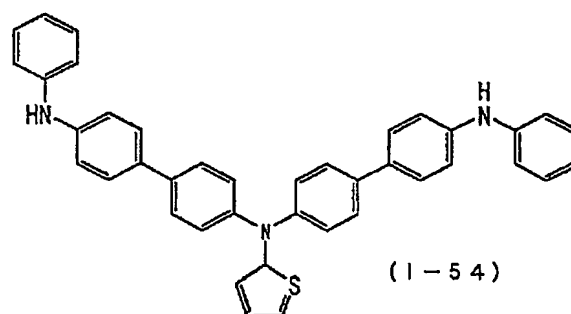
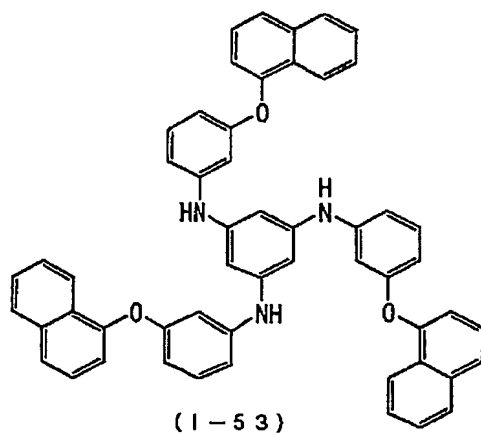
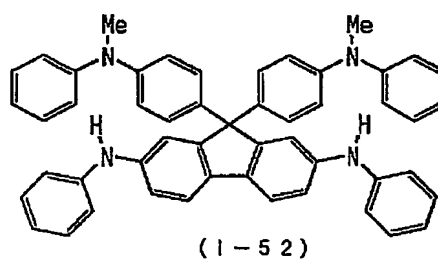
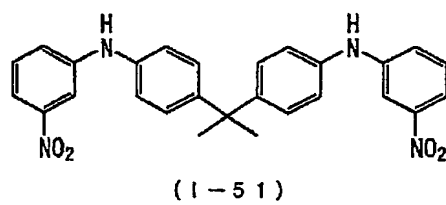
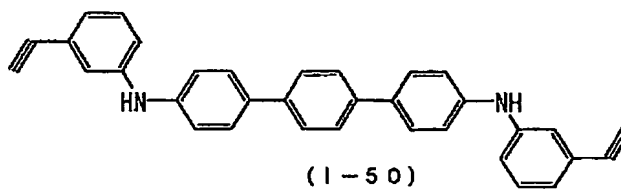
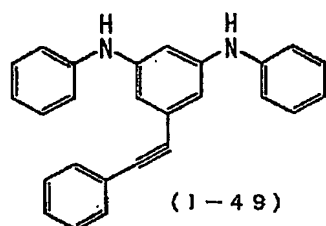
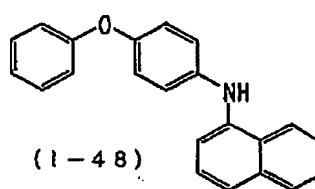
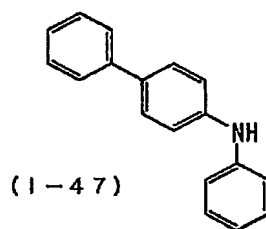
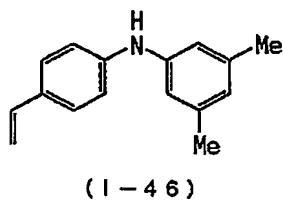
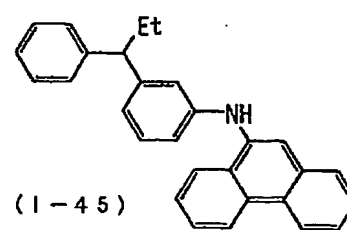
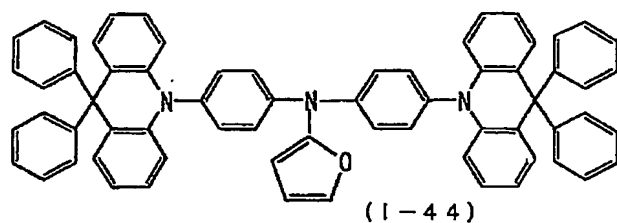












## 実施例

次に本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお純度の評価は高速液体クロマトグラフィー（HPLCと略記する）によった。

5

## 実施例 1

N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-(p-ターフェニル)-4, 4''-ジアミン(例示化合物 I-11)の合成  
N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミン 18.05 g (98.52ミリモル)、4, 4''-ジヨード-1, 1':4', 1''-ターフェニル 11.87 g (24.63ミリモル)、水酸化カリウム 11.06 g (197.0ミリモル)、塩化第一銅 0.4 g (4.0ミリモル)、テトラ-n-ブチルホスホニウムブロマイド 1.36 g (4.0ミリモル)、トルエン 10 ml を混合し窒素気流下 115~125℃で1時間反応させた。  
15 反応後、トルエン 25 ml と水 50 ml を添加し分液後、水洗して有機層を無水硫酸ナトリウムで脱水して乾燥した。乾燥剤を濾別後、活性白土 3.9 g を添加し 50~55℃で1時間攪拌して濾別した。トルエンを減圧留去して酢酸エチル 28 ml を添加し冷却晶析後濾別して、白色粗結晶として目的化合物(I-11)を 13.7 g (収率 94.0%) 得た。得られた  
20 目的化合物は、融点 189~190℃で、HPLCで求めた含量は 99.5%であった(HPLCの条件は、カラム: YMC-A-002、溶離液: ヘキサン/テトラヒドロフラン (V/V=97/3)、検出 UV: 310 nm、流量: 0.8 ml/min)。

## 25 実施例 2~8

実施例 1 で用いた芳香族ハロゲン化合物、有機塩および塩基を表 1 に示

すものに変更し、反応温度を変えた以外は実施例 1 と同様の方法で合成を行った。その結果を表 1 に示す。

#### 比較例 1、2

- 5 実施例 1 において有機塩を用いず、また反応温度を表 1 に示した温度に変えた以外は実施例 1 と同様の方法で合成を行った。その結果を表 1 に示す。

#### 比較例 3

- 10 実施例 8 と同様の芳香族ハロゲン化合物および塩基を用い、有機塩を用いない以外は実施例 1 と同様の方法で合成を行った。その結果を表 1 に示す。

表 1

	有機塩	芳香族ハロゲン化合物	塩基	反応温度 (°C)	反応時間(hr)	収率 (%)	純度 (%)
実施例 1	テトラ-n-ブチル ホスホニウム ブロマイド	4, 4''-ジヨード -1, 1':4', 1'' -ターフェニル	KOH	115~125	1.0	94.0	99.5
実施例 2	トリフェニルメチル アルソニウム アイオダイド	4, 4''-ジヨード -1, 1':4', 1'' -ターフェニル	KOH	115~125	1.0	94.2	99.5
実施例 3	テトラフェニル スチボニウム ブロマイド	4, 4''-ジヨード -1, 1':4', 1'' -ターフェニル	KOH	115~125	1.5	92.0	99.5
実施例 4	ベンジルトリエチル アンモニウム クロライド	4, 4''-ジヨード -1, 1':4', 1'' -ターフェニル	KOH	115~125	3.0	88.0	99.2
実施例 5	n-ブチルピリジ ニウムクロライド	4, 4''-ジヨード -1, 1':4', 1'' -ターフェニル	KOH	115~125	3.0	84.6	98.7
実施例 6	1-エチル-3- メチルイミダゾリウ ムクロライド	4, 4''-ジヨード -1, 1':4', 1'' -ターフェニル	KOH	115~125	2.0	77.6	98.5
実施例 7	トリフェニルメチル アルソニウム アイオダイド	4-クロロ ジフェニル	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	200~210	8.0	40.2	98.0
実施例 8	テトラフェニル ホスホニウム ブロマイド	4, 4''-ジブロモ -1, 1':4', 1'' -ターフェニル	KOH	115~125	10.0	99.2	99.2
比較例 1	無し	4, 4''-ジヨード -1, 1':4', 1'' -ターフェニル	KOH	115~125	>30	-	-
比較例 2	無し	4, 4''-ジヨード -1, 1':4', 1'' -ターフェニル	KOH	115~125	7.0	89.2	96.8
比較例 3	無し	4, 4''-ジブロモ -1, 1':4', 1'' -ターフェニル	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	200~210	反応進行せず	-	-



- 表1の結果より、有機塩を添加した本発明例は、いずれも比較例より低い反応温度又は短時間あるいはその両方で反応が終了し、高収率かつ極めて高純度なアリールアミンを合成することができる。それに対し、有機塩を添加しなかった比較例は反応が進行しないか、あるいは高温の条件でない
- 5 と反応が進行しない。また、従来のウルマン反応では困難であった臭素化芳香族化合物の使用の場合も有機塩共存下で反応させる本発明の方法では、目的物を高い収率で得ることが可能である。

#### 実施例 9

- 10 N, N, N', N' -テトラ (3-メチルフェニル) -9, 10-ジアミノフェナントレン (例示化合物 I-22) の合成
- 9, 10-ビス (3-メチルアニリノ) フェナントレン 6.6 g (17.0ミリモル)、m-ヨードトルエン 14.8 g (68.0ミリモル)、水酸化カリウム 3.82 g (68ミリモル)、臭化第一銅 0.98 g (6.8ミリモル)、エチルトリフェニルホスホニウムブロマイド 2.52 g (6.8ミリモル)、テルピノレン 10 ml を混合し窒素気流下 115 ~ 125 °C で 2 時間反応した。反応後、減圧濃縮にて反応溶媒を留去し、トルエン 5 ml、酢酸エチル 67 ml、水 22 ml を添加して分液した。有機層にメタノール 71 ml を添加して冷却晶析し、淡黄色粗結晶として目
- 15 20 的化合物 (I-22) を 9.0 g (収率 93.0%) 得た。得られた目的物の融点 223 ~ 224 °C、HPLC で求めた含量は 99.6% であった (HPLC の条件は、カラム : YMC-A-312、溶離液 : メタノール / テトラヒドロフラン (V/V = 99/1)、検出 UV : 254 nm、流量 : 1.0 ml/min)。

## 実施例 10

トリス {4- [N- (3-メチルフェニル) -N-フェニルアミノ] フェニル} アミン (例示化合物 I-25) の合成

- トリス (4-プロモフェニル) アミン 8.2 g (17.0 ミリモル)、N-  
5 (3-メチルフェニル) -N-フェニルアミン 18.7 g (102.0 ミリモル)、炭酸カリウム 13.5 g (102.0 ミリモル)、ヨウ化銅 0.5 g (2.6 ミリモル)、ベンジルトリフェニルホスホニウムクロライド 1.0 g (2.6 ミリモル) を混合し、窒素気流下 200~210℃で、12 時間反応した。反応後、トルエン 100 ml と水 50 ml を添加し分液後、  
10 水洗して有機層を無水硫酸ナトリウムで脱水し、乾燥した。乾燥剤を濾別後、有機層にヘキサン 100 ml を添加して冷却晶析し、淡黄色粗結晶として目的化合物 (I-25) を 7.9 g (収率 85.3%) 得た。得られた目的物は、融点 210~211℃で、HPLC で求めた含量は 99.2% であった (HPLC の条件、カラム: Super-ODS、溶離液: メタノール/テトラヒドロフラン (V/V=97/3)、緩衝剤: トリエチルアミン、酢酸各 0.1%、検出 UV: 254 nm、流量: 0.8 ml/min)。

## 実施例 11

- 20 9-フェニルカルバゾール (例示化合物 I-27) の合成

- カルバゾール 16.47 g (98.52 ミリモル)、プロモベンゼン 31.0 g (197.04 ミリモル)、炭酸ナトリウム 10.44 g (98.52 ミリモル)、塩化第一銅 0.4 g (8.0 ミリモル)、テトラフェニルホスホニウムクロライド 3.0 g (8.0 ミリモル) を混合し、窒素気流下  
25 115~125℃で 2 時間反応した。反応後、トルエン 50 ml と水 100 ml を添加し分液後、水洗して有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した。

乾燥剤を濾別後、活性白土 15.6 g を添加し 50～55℃で 1 時間攪拌して濾別した。トルエンを減圧濃縮してメタノール 352 ml 添加し晶析し、白色粗結晶として目的化合物 (I-27) を 22.7 g (収率 94.8%) 得た。得られた目的物は、融点 96～97℃、HPLC で求めた含  
5 量は 99.8% であった (HPLC の条件、カラム: ODS-80TM、溶離液: アセトニトリル/水 (V/V=65/35)、緩衝剤: トリエチルアミン、酢酸各 0.1%、検出 UV: 254 nm、流量: 1.0 ml/min)。

#### 10 実施例 12～26

同様の方法で、実施例 12～26 の化合物を合成した。その結果を表 2 に示す。

表2

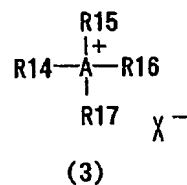
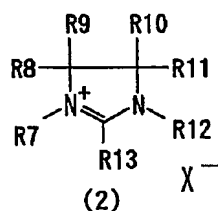
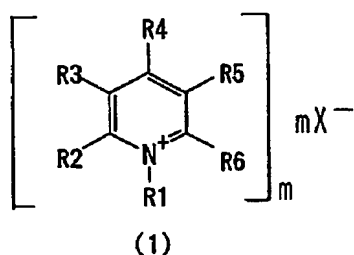
実施 例番 号	芳香族ハロゲン 化合物	目的 物番 号	有機塩	塩基	反応温度 (°C)	反応 時間 (hr)	収率 (%)	純度 (%)
12	m-ブロモトルエン	I-1	メチルトリアフェニルホスホニウムブロマイド	NaOH	100~110	4.0	84.2	98.2
13	1,3,5-トリクロロベンゼン	I-5	テトラ-n-ブチルスチボニウムブロマイド	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	200~210	12.0	34.4	98.0
14	1-クロロナフタレン	I-8	1,3-ジメチルイミダゾリニウムクロライド	NaOH	120~130	9.0	39.0	98.2
15	9,9'-ジクロロ-10,10'- ビアントラセン	I-10	テトラ-n-ブチルホスホニウムブロマイド	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	180~190	10.0	37.6	98.0
16	2,7-ジブromo-9,9-ジ フェニフルオレン	I-13	テトラ-n-ブチルアルソニウムクロライド	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	180~190	8.0	85.4	99.4
17	2,7-ジブromo-スピロ [9,9]ピフルオレン	I-15	トリフェニル(2-メチルフェニル)スチボ ニウムパークロレート	NaOH	170~180	6.5	87.6	99.5
18	2,7-ジブromo-9,10- ジクロロ-フェナントレン	I-21	テトラ-n-ブチルホスホニウムハイドロ オキシライド	KOH	170~180	6.0	78.3	99.4
19	9,10-ビス(4-ヨードフェ ニル)アントラセン	I-29	1-ブチル-2,3-ジメチルイミダゾリウ ムアイオタイド	NaOH	120~130	3.0	83.7	98.3
20	4,4'-ジヨード-テトラフェ ニルメタン	I-37	トリス(3-メチルフェニル)(フェニル)ア ルソニウムテトラフェニルボレート	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	95~105	4.0	91.3	99.3
21	トリス(4-ブromoナフチル) アミン	I-38	n-ブチルトリアフェニルホスホニウムプロ マイド	NaOH	110~120	9.0	86.9	99.0
22	トリス(4-ヨードフェニル) アミン	I-42	1,1'-ジメチル-2,3-ビピリジニウム ジクロライド	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	120~130	3.5	79.9	98.6
23	9,9-ビス(4-ブromoフェ ニル)-2,7-ジフルオロ -9H-フルオレン	I-43	1-フェニルキノリニウムクロライド	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	200~210	8.0	78.1	98.0
24	3,5-ジメチルクロロベン ゼン	I-46	トリフェニル(2,4,6-トリメチルフェニ ル)アルソニウムテトラフルオロボレート	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	110~120	3.0	36.5	98.9
25	4-ヨードビフェニル	I-47	トリフェニルベンジルスチボニウムハイド ロオキシライド	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	110~120	2.0	92.8	99.4
26	1-ブromoナフタレン	I-48	テトラ-n-ブチルアルソニウムクロライド	NaOH	120~130	2.0	92.7	99.3

### 産業上の利用可能性

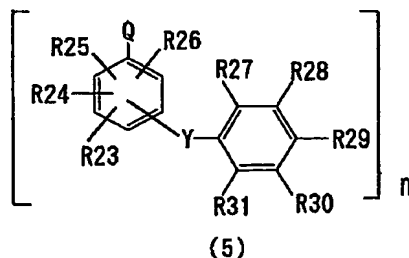
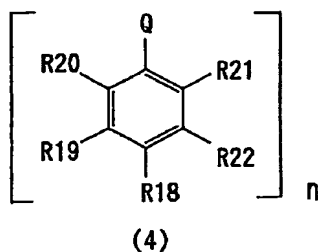
一般式（１）～（３）の有機塩の存在下でウルマン反応を行う本発明の方法により、電子材料用素材、又はその中間体として有用なアリールアミン、特にトリアリールアミン又はジアリールアミン化合物を低コストで製造することができ、極めて高い実用性を有するものである。特により安価な塩素化芳香族化合物又は臭素化芳香族化合物を用いる場合や、従来型のウルマン反応では、反応が効率よく進行しない電子供与性基で置換された芳香族ハロゲン化合物でも、高収率、高純度でアリールアミンを合成することが可能である。

## 請 求 の 範 囲

1. 下記一般式（１）～（３）で表される有機塩の少なくとも一つ、銅触媒および塩基の存在下で、下記一般式（４）または（５）で表される芳香族ハロゲン化合物と芳香族アミンとを反応させることを特徴とするア  
5 リールアミンの製造方法。



- （式（１）～（３）中、Aは窒素原子、リン原子、ヒ素原子、アンチモン原子を示す。R 1～R 1 7は同一でも異なってもよく、水素原子、アル  
10 キル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、カルボニル基、スルホニル基、オキシカルボニル基、カルボニルオキシ基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、カルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、ヘテロ環残基、ハロゲン原子を表す。ただしR 1、R 7、  
15 R 1 2、R 1 4～R 1 7は水素原子であってはならない。R 8とR 1 0とで二重結合を形成してもよく、またR 1～R 6及びR 7～R 1 3のそれぞれの中での結合し得る２つの置換基が結合して環を形成してもよい。mは１または２を表す。mが２の場合はR 2～R 6のいずれかが連結基を表し、連結する二つにおいてそれぞれの連結部位は異なってもよい。X<sup>-</sup>は任意の  
20 陰イオンを示す。）



(式(4)及び(5)中、Qは塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表す。

- Yは酸素原子、硫黄原子、 $-\text{C}(\text{R}32)(\text{R}33)-$ 、 $-\text{N}(\text{R}34)-$ 、アリーレン基を示す。R18～R34は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ジ置換アミノ基、ヘテロ環残基、ハロゲン原子を表す。R18～R22, R23～R34の結合し得る任意の2つの基によって環を形成してもよい。nは1または2を表す。一般式(4)においてnが2の場合は、R18～R22のうちいずれかが連結基を示し、連結する二つにおいてそれぞれの連結部位は同一でも異なってもよい。一般式(5)においてnが2の場合は、R23～R34のうちいずれかが連結基を示し、連結する二つにおいてそれぞれの連結部位は同一でも異なってもよい。

2. 芳香族ハロゲン化合物がヨウ素化合物または臭素化合物であることを特徴とする請求項1に記載のアリールアミンの製造方法。

3. 有機塩の少なくとも1つがピリジニウム塩、イミダゾリウム塩、ホスホニウム塩、アルソニウム塩およびスチボニウム塩よりなる群から選択されることを特長とする請求項1に記載のアリールアミンの製造方法。

4. 有機塩の少なくとも1つがホスホニウム塩であることを特長とする請求項1に記載のアリールアミンの製造方法。

5. 銅触媒の使用量が芳香族ハロゲン化合物1モルに対して0.001～0.3モルであることを特徴とする、請求項1に記載のアリールアミンの製造方法。

6. 有機塩の使用量が、銅触媒に対して0.05～5.00倍モルであることを特徴とする、請求項1に記載のアリールアミンの製造方法。

10

7. 有機塩の使用量が、銅触媒に対して0.60～1.20倍モルであることを特徴とする、請求項1に記載のアリールアミンの製造方法。

8. 反応温度が80～250℃であることを特徴とする、請求項1に記載のアリールアミンの製造方法。

15

9. 芳香族炭化水素化合物、飽和脂肪族化合物、不飽和脂肪族化合物、飽和脂環式化合物および不飽和脂環式化合物から選択される化合物を反応溶媒に用いることを特徴とする、請求項1に記載のアリールアミンの製造方法。

20

10. 用いる反応溶媒の少なくとも1つが芳香族炭化水素化合物または不飽和脂環式化合物であることを特徴とする、請求項9に記載のアリールアミンの製造方法。

25



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

JP03/11510

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl<sup>7</sup> C07C211/54, 209/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C07C211/54, 209/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4404400 A (Bayer AG.), 13 September, 1983 (13.09.83), Column 3, line 8 to column 6, line 61; examples; Claims & JP 58-62140 A & EP 75174 A1	1-10
X	US 6043370 A (Sankio Chemical Co., Ltd.), 28 March, 2000 (28.03.00), Column 4, lines 17 to 65; examples; Claims & GB 2328686 A & JP 11-199549 A	1-10
X	JP 62-283953 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 09 December, 1987 (09.12.87), Claims; page 2, lower left column, line 5 to lower right column, line 18; examples (Family: none)	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
28 November, 2003 (28.11.03)

Date of mailing of the international search report  
16 December, 2003 (16.12.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

P JP03/11510

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 57-40445 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 06 March, 1982 (06.03.82), Claims; page 2, lower left column, line 13 to page 3, lower left column, line 1 (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> C07C211/54, 209/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> C07C211/54, 209/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US 4404400 A (Bayer Aktiengesellschaft) 1983. 09. 13, 第3欄第8行—第6欄第61行, Examples, Claims & JP 58-62140 A & EP 75174 A1	1-10
X	US 6043370 A (Sankio Chemical Co., Ltd.) 2000. 03. 28, 第4欄第17—65行, Examples, Claims & GB 2328686 A & JP 11-199549 A	1-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28. 11. 03

国際調査報告の発送日

16.12.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山田 泰之

4H

3036

印

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 62-283953 A(住友化学工業株式会社) 1987. 12. 09, 特許請求の範囲, 第 2 頁左下欄第 5 行—右下欄第 1 8 行, 実施例 (ファミリーなし)	1-10
X	JP 57-40445 A(住友化学工業株式会社) 1982. 03. 06, 特許請求の範囲, 第 2 頁左下欄第 1 3 行—第 3 頁左下欄第 1 行 (ファミリーなし)	1-10

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**